

# CADERNO DE QUÍMICA VERDE

Ano 1 - Nº 3 - 4º trimestre de 2016

## Editorial

A Química Verde e a Indústria do Petróleo são incompatíveis? A resposta depende de seu ponto de vista sobre o assunto. Em termos estratégicos, a economia mundial ainda dependerá do petróleo por muito tempo e uma das expectativas mais promissoras para que o nosso país consiga vencer esta fase difícil é justamente a exploração de nossas significativas reservas do Pré-Sal. Acima de tudo, a posição da Petrobras na inovação tecnológica, apoio a empresas nacionais, criação de empregos qualificados, incentivo à educação de qualidade e exemplo para futuras gerações da nossa competência e capacidade de realizar trabalhos de alto nível são críticos para qualquer esperança de melhorar a qualidade de vida dos brasileiros.

De fato, desde o início das atividades da Química Verde no Brasil, o apoio da Petrobrás ao desenvolvimento da sustentabilidade em processos químicos tem sido fundamental. Tanto através de sua própria atividade de pesquisa e desenvolvimento de combustíveis e aditivos para melhorar o seu desempenho quanto na orientação e apoio financeiro a grupos em universidades e empresas que executam projetos de conversão de biomassa. A própria empresa emprega métodos avançados para esverdear seus procedimentos e compartilha seus conhecimentos no assunto com seus colegas em outras empresas e órgãos de governo. O Depoimento de um dos profissionais egressos da empresa que teve um destacado papel na implantação da Química Verde no Brasil abre esta edição.

O uso de matérias primas renováveis é uma das principais prioridades do país e o petróleo representa o seu maior concorrente em termos de tecnologia e custos. Entretanto ainda há muito a esverdear na área de processos e produtos empregados na área de petróleo, particularmente na área de Exploração e Produção (E&P) vital para aproveitamento, da forma mais eficiente e rentável, de nossas reservas. As consequências do mais recente acidente numa plataforma marítima ainda não foram completamente avaliadas, mas já resultaram em um impacto significativo sobre a legislação sobre o assunto. Várias regiões do mundo adotam medidas rigorosas sobre a descarga de qualquer produto no meio ambiente e a química verde pode apontar os caminhos para enfrentar este desafio.

**Peter Seidl**  
Editor

## Neste Caderno

10-2



As idéias e opiniões de Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar sobre a Química Verde

10-5

**QUÍMICA VERDE** nas Empresas

Notícias da Petrobrás, BASF, Genomatica e Radix

10-6



Química Verde na Indústria de Exploração e Produção (E&P) de Petróleo

10-15

**QUÍMICA VERDE** em Cápsulas

Etanol, matéria prima verde. Metano, vilão do efeito estufa.

10-15

**QUÍMICA VERDE** Eventos

2016 Global Innovation Imperative Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos

# Depoimento de Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

**Adriana Goulart**

*Escola de Química-UFRJ - Caderno de Química Verde*

O Caderno entrevistou o professor da Escola de Química da UFRJ, que foi Consultor Senior do CENPES/PETROBRAS e é um dos pioneiros da Química Verde no Brasil. Veja suas opiniões na entrevista que segue.

**Adriana: Uma das propostas da Química Verde é alinhar o desenvolvimento econômico com a preservação do ambiente e da saúde humana. Você acredita que isto é possível? Quais ações são necessárias para chegar a este resultado?**

**Eduardo:** Sim, é possível. Mas temos que respeitar a sustentabilidade, ou seja, o modelo do “triple bottom line”. Portanto, além do social e ambiental, há que se incluir, em qualquer modelo de Química Verde, o aspecto econômico. Sem esse, não se é sustentável e, portanto, não se é Verde. É importante dizer que Química Verde é uma filosofia, um processo. Não se pode dizer “sou Verde”, e sim “sou mais Verde”. Química Verde se confunde com Ética, a Ética pregada por Nietzsche, que em seus escritos opunha Ética à Moral. Ser ético é ser capaz de atuar em processos que possam se desenvolver à eternidade. Portanto, em termos filosóficos, as ações que devem ser tomadas passam por uma conscientização ética. Em termos práticos, as ações pragmáticas são muitas. Não há espaço para descrever todas. Mas, basicamente, faz-se necessária uma mudança de cultura, entendendo cultura como o “conjunto de soluções praticadas por um determinado segmento da população que são suficientemente válidas para serem perpassadas para gerações futuras”.

**Adriana: Qual a importância da Química Verde para o Brasil? Quais conceitos já estão estabelecidos no país e quais são promissores para impulsionar nossa economia?**

**Eduardo:** Indubitavelmente, dos 12 Princípios da Química Verde, o mais característico para o Brasil é o que diz respeito às matérias-primas renováveis. O Brasil é o país da Biomassa. Portanto, o alto grau de desenvolvimento tanto da Agroindústria quanto do Agronegócio em nosso país representa uma grande oportunidade no que tange à Química Verde. Eu costumo dizer que, no Brasil, deveríamos ter uma “Química Verde...e Amarela!”. Outro princípio (uso de catalisadores) encontra no Brasil alto nível de conhecimento. A área de Catálise é muito desenvolvida no país, um dos poucos a ter uma fábrica de catalisadores de grande porte.

**Adriana: No Acordo de Paris, um número recorde de 195 países comprometeram-se em reduzir as emissões de gases do efeito estufa e, assim, limitar a 1,5°C o aumento da temperatura no planeta. O governo Trump é uma ameaça para esses acordos de cooperação? Como isso afeta o Brasil? Tendo em vista que o presidente Obama havia afirmado que o país é um líder-chave no G-20 e um parceiro global indispensável para implementar medidas públicas e desenvolver tecnologias de contenção das mudanças climáticas.**

**Eduardo:** O governo Trump é uma incógnita e, sem qualquer dúvida, pode representar uma ameaça às políticas climáticas. Mas Química Verde é sustentável e, por conseguinte, menos vulnerável. Temos que buscar rotas de transformação a partir de biomassa que impliquem Economia Atômica.

# « E ser Verde é pensar adiante »

Eduardo Falabella



Tais rotas serão mais baratas e mais competitivas. Mas nada resistirá a uma política protecionista americana.

Se de fato Trump se colocar como vem pregando, o que acho difícil, novas rotas químicas não encontrarão espaço. Trump é um populista de direita, como foram populistas os últimos governos supostamente de esquerda no Brasil. O Populismo é uma corrente extremamente danosa para qualquer visão tecnológica inovadora que atenda aos anseios ambientais. Igualmente, o Populismo é contrário, por definição, à Sustentabilidade, na medida em que somente enxerga um ramo do modelo “triple bottom line”. O Populismo de direita abraça o capitalismo desenfreado, o de esquerda o socialismo inconsequente. Ambos são igualmente nocivos à Química Verde em sua visão míope do mundo e de seu futuro, pois são imediatistas.

E ser Verde é pensar adiante.

**Adriana: A proposta política para controlar a segurança dos produtos químicos consumidos pela cadeia produtiva nacional, semelhante ao REACH Europeu, estimulará ou prejudicará a**

## **indústria química brasileira?**

**Eduardo:** O regulamento REACH obriga as empresas a se responsabilizar:

- a) Pela gestão dos riscos que as substâncias químicas podem constituir para a saúde e o ambiente;
- b) Pela transmissão de informações adequadas sobre segurança aos utilizadores da cadeia de abastecimento.

Nesse sentido, acho tal regulação muito boa para o Brasil.

Permitirá separar o trigo do joio, dando força as rotas realmente mais verdes.

Contudo, é fundamental que haja fiscalização igualitária. No Brasil corrupto como vimos assistindo nos meios de comunicação, uma proposta do tipo REACH pode matar qualquer indústria inovadora que esteja nascendo.

**Adriana: As tecnologias verdes são complementares ou concorrentes das petroquímicas? Você acredita que as matérias-primas renováveis serão capazes de substituir o petróleo na produção de energia e insumos químicos?**



oxidação mais alto. Esse é o futuro da Química Verde. Usar da sofisticação molecular que a Natureza nos provê para reduzir o número de etapas dos processos.

**Adriana: Como a produção de biodiesel e de etanol de cana-de-açúcar está sendo afetada pela queda de preços do barril de petróleo? Quais entraves tecnológicos precisam ser sanados para torná-los mais competitivos? E em relação à políticas públicas?**

**Eduardo:** Toda e qualquer produção de combustíveis alternativos está sendo afetada pela queda do preço do barril de petróleo. O próprio petróleo brasileiro do pré-sal pode se tornar completamente inviável se os preços caírem abaixo dos 40 dólares por barril (ainda que haja correntes que digam abaixo dos 35 dólares).

Com respeito às melhorias tecnológicas, com relação ao etanol, podemos citar:

- a) Aumentar a eficiência energética do processo;
- b) Desenvolver rotas alternativas de agregação de valor aos resíduos tais como bagaço e palha (conceito de biorrefinaria integrada).

Os mesmos conceitos valem para o biodiesel, embora esse seja um ponto mais delicado. A rota FAME é, por definição, menos competitiva.

Temos, ainda, o problema da glicerina como subproduto. Eu, particularmente, acredito mais na rota HBIO, desenvolvida pela Petrobras, na qual o óleo vegetal é diretamente misturado na corrente de gásóleo da refinaria que será hidrotratada.

Quanto às políticas públicas, é fundamental evitar que ações populistas se sobreponham à visão dos especialistas, como vinha acontecendo.

A palavra do técnico deve fundamentar as decisões.

**Eduardo:** As matérias primas renováveis são definitivamente complementares ao petróleo. Não se pode imaginar uma sociedade sem petróleo ainda por muitos anos.

Há que se mencionar o problema dos alimentos, ou seja, é preciso que se foque na biomassa de segunda geração, mais precisamente nos resíduos. Acredito, contudo, que algumas rotas, sobretudo de produção de petroquímicos alternativos, poderão vir totalmente de biomassa. Mantendo-se o conceito de Economia Atômica, que é um dos Princípios da Química Verde, é mais negócio fazer ácido acético de etanol que de eteno, na medida em que etanol já parte de um nível de

# QUÍMICA VERDE

## nas Empresas

### **Avaliação do impacto ecotoxicológico do fragmento de rocha produzido no processo de perfuração com fluido base óleo**

***Cristiano Pamphili e Leonardo Marinho,  
Petrobras***

Durante as operações de perfuração de poços marítimos, a indústria, usualmente, descarta no mar o cascalho (fragmento de rocha) resultante da perfuração e estes sólidos atingem o sedimento marinho. Quando os fluidos de base não aquosa são utilizados, é necessário que se faça uma avaliação subjetiva do impacto causado pelo fluido aderido ao cascalho descartado.

Como o fluido de base não aquosa apresenta uma base orgânica e sua composição, mesmo depois do processo de secagem de cascalho, um residual desta base orgânica ainda estará presente no cascalho descartado.

Recorre-se, portanto, a um ensaio ecotoxicológico que utiliza um organismo de sedimento marinho para esta avaliação. Neste contexto, no Brasil foi adaptada uma metodologia internacional de referência, substituindo o organismo exótico indicado no método de referência pela espécie nativa *Grandidierella Bonnieroides*, o que agrega representatividade para a avaliação de impactos sobre ecossistemas nacionais.

### **Os bio-plásticos estão avançando**

Uma nova unidade comercial de 1,4-butanodiol (BDO) a partir de renováveis está sendo inaugurada na Itália.

Já no ano passado, a BASF e a Genomatica expandiram o seu acordo de licenciamento para produção do BDO a partir do processo baseado

numa patente da Genomatica que inclui a fermentação, em uma etapa, de dextrose ou sacarose.

A empresa já produz o BDO renovável de qualidade comparável ao petroquímico em volumes comerciais que podem ser fornecidas aos seus clientes para testes. O monômero é usado na produção de plásticos, solventes, produtos químicos de grau eletrônico e fibras elásticas para as indústrias automobilísticas, têxteis, de embalagens, artigos esportivos e lazer, entre outros.

### **Software simula de forma integrada o escoamento poço-reservatório de petróleo**

***Lucas Dias,  
Radix Engenharia e Software***

A Radix desenvolve software para projetos de engenharia em que simula em uma única ferramenta as informações de poço e reservatório e calcula a produção do poço considerando o âmbito subsuperfície.

O programa tem auxiliado de maneira inovadora a elaboração de projetos mais precisos de perfuração.

As informações de poço e reservatório reunidas de forma integrada, em uma mesma plataforma, permitem prever o quanto o poço irá produzir em um determinado tipo de reservatório a ser explorado, impedindo, assim, a realização de perfurações desnecessárias.

Em consequência, o cliente ganha em custo e assertividade, além de otimizar os processos, aumentar a produtividade, minimizar o uso de materiais e energia, a geração de poluentes e demais impactos ambientais associados à exploração de um novo poço.

# Química Verde na Indústria E&P

Adriana Goulart<sup>1</sup>, Ana Karolina Muniz Figueiredo<sup>1</sup>, Fernanda Lago<sup>1</sup>, Flávia Rocha Drummond<sup>1</sup>, Isabela Fernandes Soares<sup>1</sup>, Maurício Maturan<sup>1</sup>, Peter Rudolf Seidl<sup>1</sup>, Rodolfo Balthazar Vadinal<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFRJ e <sup>2</sup>Petrobras

## Introdução

O Brasil possui a 15ª maior reserva mundial de petróleo (16,2 bilhões de barris), cerca de 1% das reservas totais já provadas em todo o mundo. A produção diária nacional também é significativa, tanto que as marcas recordes de 2,624 milhões de barris de óleo e 108,5 milhões de metros cúbicos de gás foram atingidas em outubro de 2016, um crescimento de 9,0% e 11,2%, respectivamente, em relação ao mesmo período no ano anterior. Estes resultados estão relacionados ao aumento da demanda global de energia e foram impulsionados pela exploração de novos campos, notadamente em bacias marinhas, algumas delas em águas profundas e ultraprofundas, devido a maturação das reservas de petróleo em terra.

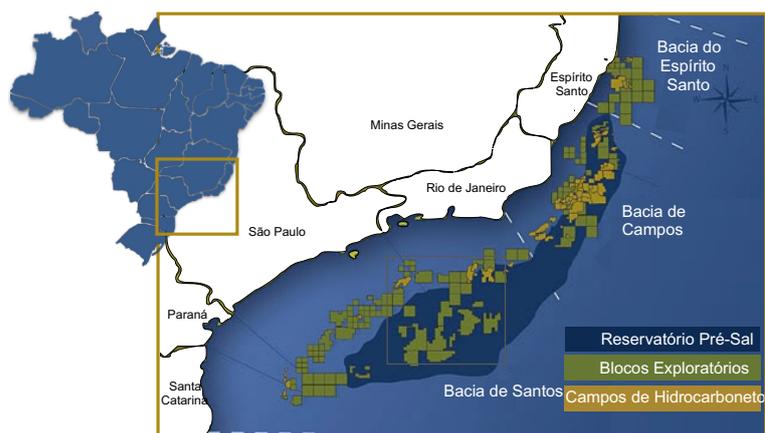
O Pré-sal, região representada na Figura 1, foi delimitado por lei com cerca de 150 mil quilômetros quadrados e possui caráter estratégico devido ao baixo risco exploratório e elevado potencial de produção de petróleo e gás natural. Além da extensa lâmina d'água, a camada de sal pode chegar a mais de 2 mil metros de profundidade, o que torna as condições operacionais altamente complexas e os custos de produção elevados nestes campos. A série de desafios tecnológicos na exploração *Offshore* (jargão do setor para águas

profundas), principalmente no Pré-sal, tem levado as empresas a formar consórcios entre elas e com universidades e centros de pesquisa.

A exploração e produção (E&P) é uma das primeiras e mais importantes fases da cadeia de produção do óleo, gás e seus derivados. Por isso, o maior foco de investimento das empresas petrolíferas no país está voltado para a inovação das seguintes tecnologias: exploração dos reservatórios usando geoprocessamento e interpretação sísmica; instrumentos, equipamentos e dutos usados das unidades de perfuração; cimentação, completação e estimulação do reservatório; métodos de intervenção à distância e controle remoto; logística de tratamento, transporte e armazenamento da produção do petróleo e gás; e problemas de natureza química referentes a:

- Formação de substâncias que podem ficar em suspensão, precipitar ou depositar. Entre os mais comuns estão parafinas, asfaltenos, incrustações, hidratos, naftenatos e produtos de corrosão ou da ação de microorganismos;
- Mudanças nas propriedades físicas dos fluidos. Incluem o aumento de viscosidade ou formação de espumas e emulsões assim como a mudanças no volume de gases contidos nas correntes;
- Ameaças à integridade estrutural de instalações, equipamentos, tubulações e amarras, principalmente as relacionadas ao desgaste ou corrosão;
- Presença de gases que podem sofrer mudanças de estado físico ou volume, como hidrocarbonetos e óxidos, ou serem venenosos ou corrosivos como os derivados de enxofre.

A maioria destes itens também pode ser resolvida pelo uso de solventes, filtros, isolamento



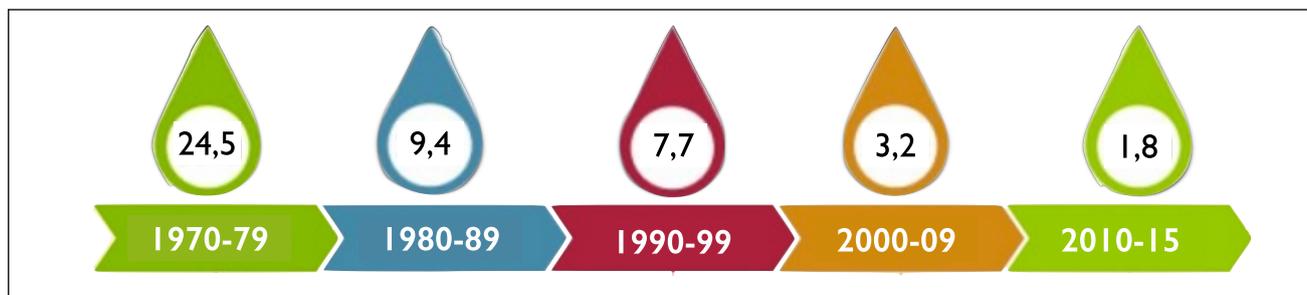


Figura 2 - Número médio de derramamentos de óleo por navios petroleiros (Adaptado de ITOPI, 2015)

térmico, aquecimento, separadores magnéticos, desobstrução por raspagem ou passagem de “pigs”, etc. Entretanto a viabilidade do emprego destas técnicas diminui com a profundidade dos depósitos e a distância a ser percorrida pelos fluidos.

Os combustíveis fósseis e os produtos petroquímicos são fundamentais para a manutenção da vida no planeta, porém sua alta toxicidade e a poluição gerada na fase E&P ameaçam a vida humana e animal. Na exploração marítima, por exemplo, cerca de 600.000 toneladas/ano de petróleo bruto são derramadas em acidentes ou descargas ilegais. Deste total, 98% são considerados de pequena proporção (< 7 toneladas). As principais causas dos vazamentos de óleo são: falhas estruturais de equipamentos, falhas humanas, a ruptura de oleodutos de distribuição e o surgimento de fissuras no reservatório.

Porém, nas últimas décadas houve uma queda significativa dos índices de derramamento de óleo no oceano por navios petroleiros (Figura 2) devido aos avanços tecnológicos e normatizações discutidas em convenções internacionais sobre segurança e proteção do ambiente marinho. Alguns eventos assinados pelo Brasil foram: Prevenção da Poluição do Mar por Óleo (Londres - 1954), Intervenção em Alto Mar no Caso de Incidentes que Cause ou Possa Causar Poluição por hidrocarbonetos (Bruxelas - 1969) e Convenção sobre responsabilidade Civil por Danos Causados a Poluição do Mar por Óleo (Bruxelas - 1969).

Por isso, faz-se necessário buscar tecnologias inovadoras cada vez mais limpas e seguras para produzir petróleo, além de soluções mais eficientes para tratar tanto os resíduos tóxicos inevitavelmente produzidos, quanto as grandes manchas de óleo lançadas no oceano

por acidente. As iniciativas da Química Verde podem contribuir para solucionar os problemas da Indústria E&P, por exemplo: desenvolver insumos químicos não danosos ao meio ambiente e à saúde humana, buscar a eficiência energética, desenvolver processos intrinsecamente mais seguros, adotar ações de monitoramento e controle da poluição, evitar a utilização de auxiliares químicos e dar a destinação adequada aos rejeitos gerados.

As vezes é difícil encontrar soluções mais verdes que apresentam o mesmo desempenho que os produtos tradicionais, mas a prevenção da descarga de poluentes químicos no meio ambiente é uma preocupação constante das empresas que fabricam, manuseiam e empregam tais produtos. Por isso, é crescente o interesse por projetos de pesquisa e desenvolvimento em Química Verde. Nesta edição serão apresentadas, portanto, tecnologias mais verdes com potencial aplicação nos processos E&P, como: produtos e aditivos químicos biodegradáveis e atóxicos, nano-desemulsificantes de base biológica para a limpeza do óleo derramado no mar e o monitoramento ecotoxicológico dos fluidos de perfuração.

### Químicos biodegradáveis e/ou atóxicos aplicados na E&P

O aumento do consumo de petróleo e derivados tem estimulado o mercado de químicos inseridos nos processos de perfuração, completação e cimentação dos poços e de separação, transporte e tratamento do petróleo e do gás. De acordo com a Figura 3, a demanda nacional por aditivos químicos da indústria E&P cresceu de 0,2 para 1,4 bilhão de dólares nos últimos dez anos. Estima-se que este valor irá dobrar nos próximos 5 anos.

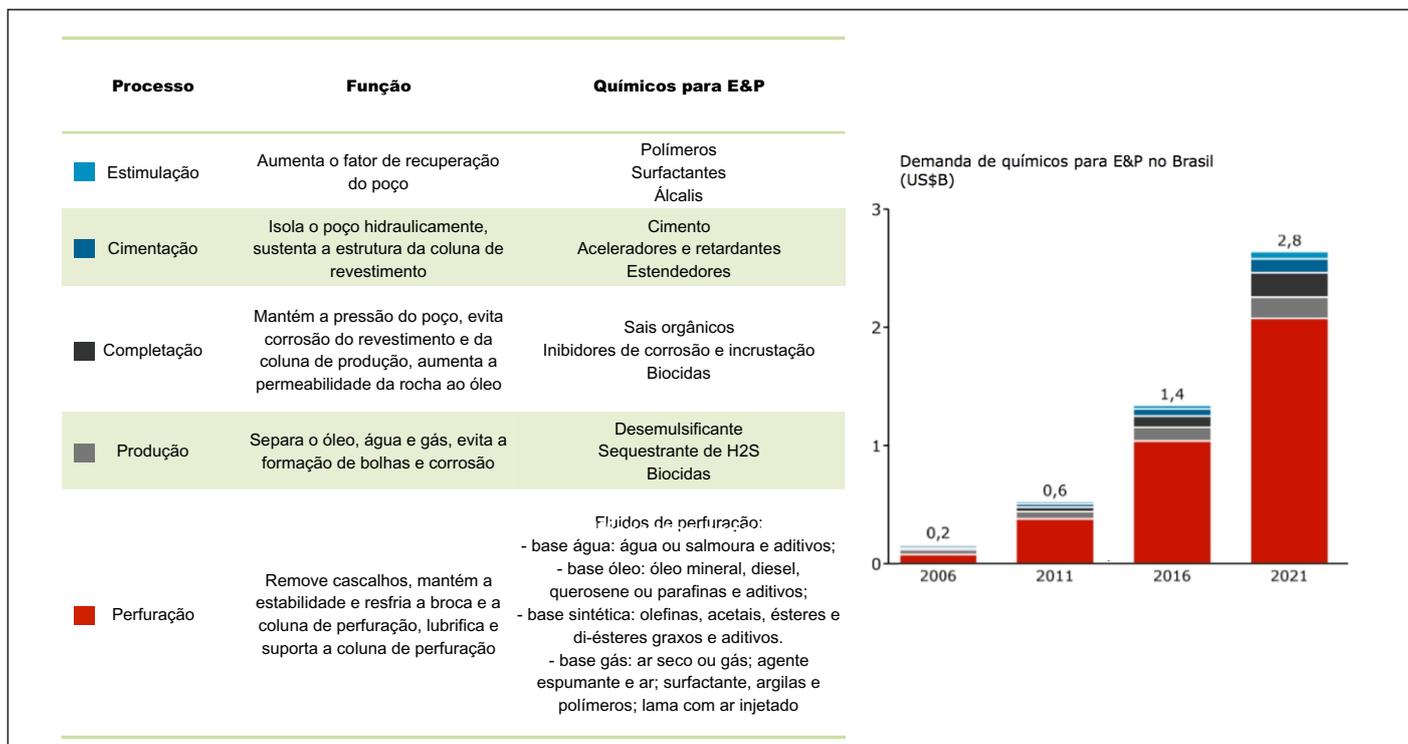


Figura 3 - Demanda nacional de químicos usados nos processos de E&P (Adaptado de Bain & Company; Gas Energy; BNDES, 2014)

Os fluidos empregados durante a perfuração dos poços de petróleo possuem as funções de: manter o controle da pressão da formação, carregar os cascalhos até a superfície, manter a estabilidade mecânica do poço, resfriar a broca, transmitir força hidráulica até a broca, etc. Eles empregam 70% dos químicos demandados pela E&P e são responsáveis por 54,3% do total de resíduos perigosos produzidos no processo. Portanto, optar por fluidos de perfuração biodegradáveis, com baixos teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos é primordial para uma fase de E&P mais limpa.

A base é o componente principal do fluido de perfuração e representa 60 a 90% de seu volume físico. Pode ser constituída por água, óleo, gases ou químicos sintéticos. Os fluidos de perfuração formados por bases mais verdes podem ser divididos de acordo com a Tabela 1.

Os fluidos sintéticos de perfuração são substitutos biodegradáveis dos base óleo, pois são aplicáveis nos mesmos tipos de formação, como mostrado na Tabela 1. Porém, são compostos por ésteres graxos, poliglicóis ou olefinas LAO (alfa-olefinas-lineares), IO (olefinas internas) ou PAO (poli-alfa-olefinas) de origem renovável.

Base	Vantagem	Aplicação
Água	Menor custo e dispersão fácil na coluna d'água	Formações submetidas a baixas ou moderadas pressões e baixa permeabilidade ou sensibilidade à água
Gás ou gás-líquido	Prolongam a vida útil das brocas e aumentam a taxa de penetração	Zonas com grandes perdas de circulação e formações com pressão muito baixa e estruturalmente frágeis
Parafina verde	Produzidos pelo hidrotreamento de óleos vegetais	Formações salinas, hidratáveis e com altas temperaturas e pressões
Sintéticos	São pouco ou não tóxicos e possuem a mesma eficiência dos fluidos base óleo em condições severas de perfuração	Formações salinas, hidratáveis e com altas temperaturas e pressões

Tabela 1 - Fluidos de perfuração ambientalmente menos nocivos

Aditivos Químicos	Função
	<b>Fluidos de Perfuração</b>
Argilas: Bentonita; Atapulgita; Hectorita organofílica	- Viscosificante: Auxiliam o transporte de cascalhos para a superfície e mantém a suspensão de agentes adesantes. - Redutor de filtrado: Formam um filme nas paredes do poço, restringindo perdas do fluido de perfuração por infiltração nas formações geológicas.
Amido; Hidroxietilcelulose (HEC); Carboximetilcelulose (CMC); Carboximetilamido (CMS); Goma Xantana (produzida por <i>Xanthomonas campestris</i> ); Goma guar; Hidroxipropilguar (HPG); Scleroglucan (produzido por <i>Sclerotium</i> ); Goma Diutan (produto da <i>Sphingomonas genus</i> ); Schizophyllan (gerado por <i>Schizophyllum commune</i> )	- Viscosificante e Redutor de filtrado. - Substitutos/Estabilizantes das argilas. - Gelficante: Formam géis quando o bombeio é interrompido, mantendo cascalhos e sólidos suspensos ao invés de decantarem sobre a broca enquanto o fluido está sob condições de repouso.
Lignosulfatos; Polifosfatos; Lignitos; Taninos	- Dispersantes químicos: Auxiliam a dispersão de sólidos no fluido de perfuração, evitando a acumulação. - Inibidor físico/Defloculante: Evitam a aglomeração de um alto teor de sólidos no fluido de perfuração, problemas de filtração e má circulação do fluido, elevação da pressão de bombeio, redução da taxa penetração e remoção dos sólidos.
Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA); Poliácido de sódio (SPA). Cloreto ou sais de cálcio ou potássio também são adicionados para controlar a presença de íons cálcio [Ca <sup>+</sup> ] ou potássio [K <sup>+</sup> ] no meio.	- Viscosificante e Controle da floculação: Estimulam/não o agrupamento dos sólidos a depender do polímero. - Inibidor de hidratação de argila: Evitam o inchamento das argilas na presença de água e a obstrução dos poros da formação.
Minerais pesados (Barita (BaSO <sub>4</sub> ), Galena e/ou hematita); óxidos de ferro	Adesante: Mantém a pressão hidrostática do poço superior à dos poros da formação, impedindo o fluxo indesejado de fluidos da formação para o poço. Garantem a estabilidade mecânica do poço, impedindo seu fechamento.
Sais quaternários de amônio; Sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônico (THPS); Cloreto de dodecil dimetil amônio (DDAC); Cloreto de alquil benzil amônio (Dodigen); Policloreto de dialildimetilamônio (PDADMAC); SAFE-CIDE (EMEC); TOLCIDE PS A-SERIES (Rhodia); AQUCA (DOW); M-I CIDE (Schlumberger)	Bactericida/Biocida: Inibem processos fermentativos do fluido de perfuração devido à ação de microorganismos.
Éster Graxo de Glicol Etoilado; Poliglicerol; Polietilenoglicol (PEG), óleos vegetais; Ésteres de ácidos graxos e dibásicos com poli(glicol etilênico); Silicone; Ésteres de ácidos graxos e álcoois neopentílicos; Ésteres de ácidos dicarboxílicos e polímeros	Lubrificantes: Reduzem o atrito entre a broca de perfuração e a formação e entre a coluna de perfuração e as paredes do poço.
Poliamida hidrofobizada com triglicéride de ácido graxo; Alquil poliglicosídeo (APG)	Emulsificantes: Reduzem a tensão interfacial entre água/óleo. Aumentam a recuperação de óleo do poço.
Amida; Amina; Bissulfito de amônia ou sódio; Polissulfonato de vinila; Ésteres de ácido fosfórico; Copolímeros de ácido acrílico; Penta-fosfonatos; óxido de zinco; Hematita; Sal de amônio quaternário; Álcoois Graxos	Inibidores de incrustação e corrosão em brocas. Neutralizam gases ácidos (oxigênio, gás carbônico, ou ácido sulfídrico). Soda cáustica, cal hidratada e hidróxido de cálcio podem ser adicionadas para minimizar a corrosão ao alcalinizar o meio.
	<b>Fluidos de Completação</b>
Sais; Emulsificantes; Anticorrosivos; Biopolímeros biodegradáveis, como: Goma xantana; CMC; HEC; HPG; Poliácridamida; Zantion (produzido por <i>Erwinia tathica</i> )	Manutenção da hidrostática, inibição da formação de hidratos, inibidor de inchamento das argilas, preventivo de emulsão, inibidor de corrosão, agentes viscosificantes, sequestrantes de oxigênio.
	<b>Produção de Petróleo</b>
Desemulsificantes: Ésteres e éteres de poliglicol; óleos e ésteres polimerizados; Produtos de condensação da alcanolamina; Resinas, Fenóis, Poliaminas ou Poliglicóis oxialquilados; Copolímeros de óxido de etileno e propileno	Separaram os componentes da emulsão água e óleo, impedindo problemas com o controle de nível dos separadores trifásicos, o tempo de retenção efetivo e a queda de rendimento do processo. Também são usados nos tanques de lavagem e de tratamento eletrostático do óleo.
	<b>Pasta de Cimento</b>
Bentonita; Goma welan; HEC; carboximetilhidroxietilcelulose (CMHEC)	Adequam as propriedades químicas e físicas da pasta de cimento (quantidade de água, carga aniônica, viscosidade intrínseca e comportamento hidrocoloidal), facilitando seu deslocamento através do anular poço x cimento.
	<b>Dutos, Risers e Separadores Trifásicos</b>
Anticorrosivos; Dispersantes; Polímeros: Etanol; Copolímeros de etileno e Acetato de vinila (EVA) modificados com radicais alquilados; Copolímeros de etileno-butadieno (PEB); Polímeros e copolímeros de acrilatos e metacrilatos	Inibem o acúmulo de hidratos, a deposição de ceras, a incidência de corrosão em dutos, tubos e separadores, e a queda da pressão ao longo do deslocamento do óleo. Nas linhas de gás natural, o método de prevenção adotado é a desidratação do gás usando absorventes como o monoetilenoglicol, trietilenoglicol, metanol ou etanol.
	<b>Recuperação de óleo do Poço</b>
Polímeros como: Goma guar ou HPG, Tensoativos; Agentes oxidantes	Direcionam os fluidos injetados para regiões de baixa permeabilidade. Aumentam o varrimento e o tempo de vida do poço

Tabela 2 - Aditivos químicos da Indústria E&P

Os fluidos sintéticos de perfuração são substitutos biodegradáveis dos base óleo, pois são aplicáveis nos mesmos tipos de formação, como mostrado na Tabela 1. Porém, são compostos por ésteres graxos, poliglicóis ou olefinas LAO (alfa-olefinas-lineares), IO (olefinas internas) ou PAO (poli-alfa-olefinas) de origem renovável.

As olefinas LAO e IO podem ser produzidas: pelo processo PACOL de desidrogenação catalítica de n-parafinas verdes desenvolvido pela UOP; pela reação de Fisher-Tropsch a partir de biomassas vegetais da Sasol; e pela reação de polimerização do eteno verde (oriundo do bioetanol de cana-de-açúcar, bagaço ou milho), cujos processos foram desenvolvidos pelas empresas: Ineos, Chevron Phillips Chemical Company (CPChem), Shell, Lummus, SABIC-Linde  $\alpha$ -Sablín, Axens e Institut Français du Pétrole (IFP). As olefinas PAO são produzidas pela polimerização das LAO e PAO. Já os ésteres graxos ou poliglicóis são formados pela reação de esterificação entre um ácido graxo de origem animal ou vegetal (óleo

de soja, palma, canola, oliva, rícino) e um álcool (C4 ou maior).

A Tabela 2 contém alguns exemplos e funções de biopolímeros, compostos inorgânicos e minerais usados como aditivos químicos nos processos E&P, principalmente nos fluidos de perfuração, uma vez que correspondem a cerca de 10-40% da sua composição. O ajuste das características dos fluidos para cada condição da formação é essencial para prevenir erupções, o baixo rendimento da perfuração, o desmoronamento das paredes, o alagamento e a redução do diâmetro do poço, entre outros problemas que podem levar à sua perda.

As questões relacionadas ao fluxo dos hidrocarbonetos extraídos do poço até a plataforma ou linhas de produção estão incluídas no conceito de "garantia de escoamento", expressão utilizada pela primeira vez pela própria Petrobras nos anos 1990. Seu alvo principal é evitar a formação de depósitos em operações com maiores profundidades e é baseada em

duas abordagens: o uso de dispersantes ou inibidores.

Os dispersantes não evitam a formação dos depósitos mas servem para dispersá-los nas correntes. Os inibidores controlam a formação de sólidos nas longas linhas de fluxo que estão sujeitas às mudanças de temperatura, pressão ou concentração.

Outra alternativa verde consiste no uso de enzimas para produzir químicos *in situ* (como ácidos orgânicos, géis, resinas ou a goma curdlana (produzida pela espécie *Alcaligenes fecalis*)) capazes de modificar a permeabilidade dos reservatórios, aumentando a vazão do óleo e o tempo de vida dos campos de produção. Adicionalmente, os microorganismos podem degradar os géis biopoliméricos usados no fraturamento hidráulico, ou os biopolímeros formadores dos bolos de filtração na perfuração do poço, reduzindo a poluição ambiental após estas etapas.

#### Tratamentos verdes para a remoção de óleo derramado no mar

Nos acidentes em plataformas ou navios de produção são derramadas expressivas quantidades de petróleo em extensas faixas marítimas.

O impacto à fauna e flora é muito agressivo (Figura 4) e, em muitos casos, é também irreversível.

Por isso, há diversos métodos para limpar o óleo derramado na água. Entretanto, a literatura

reporta acidentes onde as estratégias de tratamento não foram tão eficientes do ponto de vista ecológico, pois mesmo removendo o óleo, certos componentes usados também agrediram direta ou indiretamente o meio ambiente.

Sendo assim, a escolha acertada da tecnologia de remoção do óleo deve considerar: as características e a sensibilidade do ecossistema impactado; o tipo de óleo derramado; fatores técnicos, tais como acesso, equipamento e custos da operação; e o uso de componentes ou processos não agressivos ao meio ambiente e à saúde humana.

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre diferentes métodos de remoção de óleo, que podem auxiliar a decisão final.

Potenciais alternativas ecologicamente corretas para remover o óleo do mar estão sendo desenvolvidas, como o uso de barreiras físicas para conter o alastre de óleo por uma área extensa do oceano, seguido pela biorremediação com microorganismos que existem naturalmente na região do vazamento e que degradam petróleo.

Outra tecnologia está relacionada à criação de desemulsificantes com o uso de nanotecnologia.

Esses materiais são capazes de absorver petróleo em acidentes na água e em terra, funcionando como esponjas hidrofóbicas.



Figura 4 - Impacto ambiental dos vazamentos de óleo no mar

Técnicas / Propriedades analisadas	Custo	Eficácia da limpeza do óleo	Toxicidade da técnica para a fauna	Facilidade de emprego da técnica	Geração de resíduos no mar
Barreiras de contenção e skimmers	Alto	Baixa 10-15%	Baixa	Elevado grau de dificuldade	Só retira o petróleo, não o degrada
Dispersantes químicos	Alto	Baixa - só ajuda a dispersar	Alta	Necessidade de aeronaves ou embarcações	Não remove o óleo, auxilia na dispersão
Queima in-situ	-	Muito alta 95-98%	Alta	Necessidade de condições específicas para emprego e controle do fogo	Geração de CO <sub>2</sub> e resíduos tóxicos
Bioremediação	Baixo	Longos períodos para alcançar altas resoluções	Baixa	Condições muito específicas de aplicação	Não gera resíduos tóxicos
Absorventes vegetais (algodão)	Baixo	Alta	Baixa	Retirada do absorvente, transporte e processamento do co-produto	Reutilizáveis e/ou Biodegradáveis
Nanoesponja hidrofóbica	Baixo	Eficiente	Atóxica	Retirada da nanoesponja, transporte e processamento do co-produto	Acúmulo em células vivas
Nanopartículas de quitosana	Baixo	Eficiente	Atóxica	-	Acúmulo em células vivas

Tabela 3 - Métodos de tratamento do óleo vazado no oceano

Os nano-deseulsificantes desenvolvidos à partir de biomassa vegetal, por exemplo, são sustentáveis, atóxicos, biodegradáveis e economicamente viáveis. O material, desenvolvido na Universidade do Texas, é cerca de cem vezes mais fino do que um fio de cabelo, captura uma quantia de óleo do mar 10 vezes superior ao seu próprio peso e é facilmente

removido por atração magnética.

No Brasil, a UFMG criou um nano-emulsificante (Figura 5) composto por uma argila mineral abundante em solo brasileiro (a vermiculita), glicerina, gás natural e etanol. Nanopartículas provenientes de biomassa animal (quitosana) também são promissoras para absorver o óleo do mar.



Figura 5 - Absorvente industrial orgânico feito a partir de biomassa vegetal - Supersorb-BR

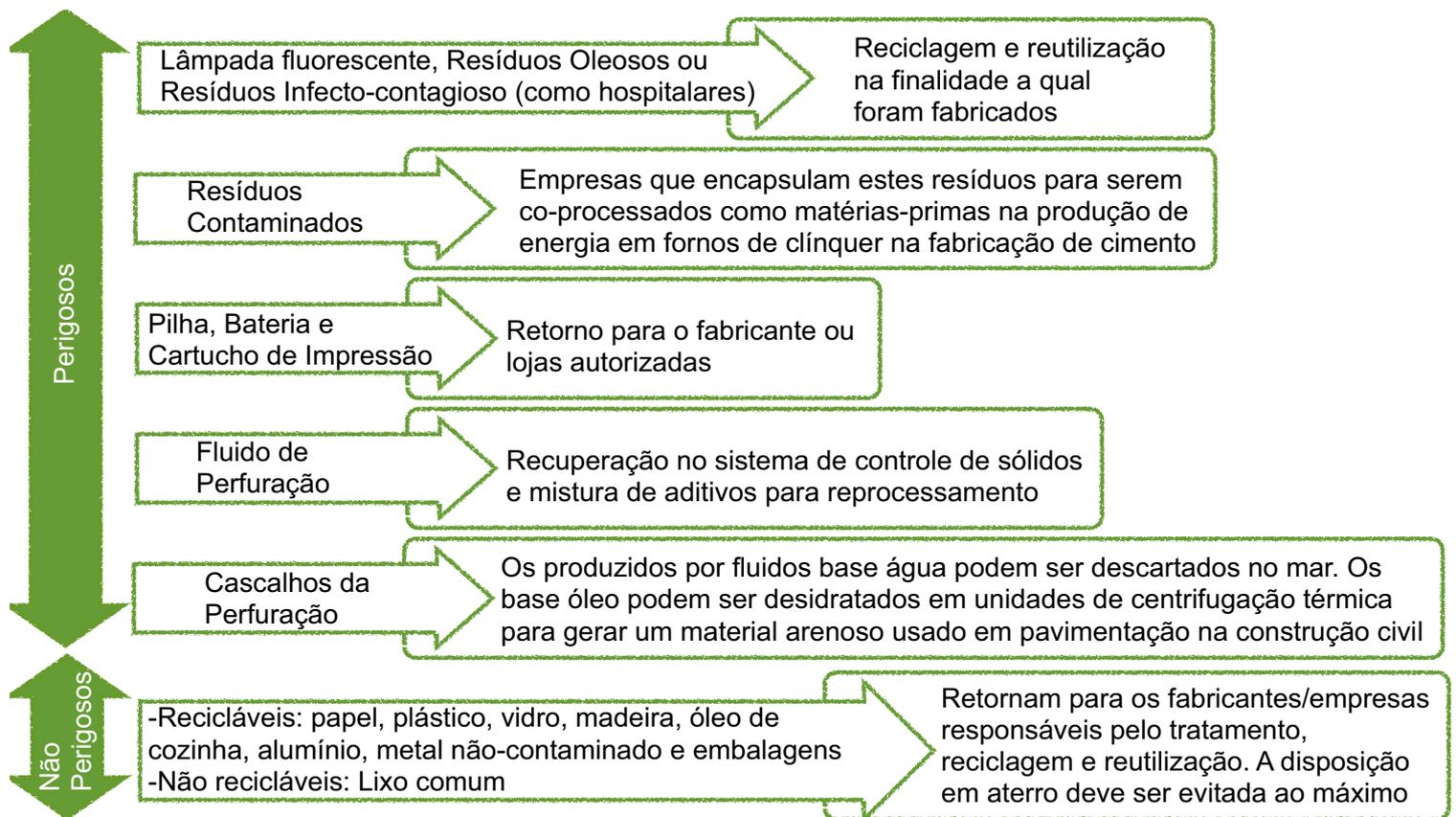


Figura 6 - Métodos de controle de resíduos gerados na indústria de E&P

### Monitoramento ecotoxicológico de fluidos de perfuração

Diferentes tipos de resíduos são gerados na fase de E&P como mostrado na Figura 6. Tais materiais devem receber uma destinação adequada para garantir o menor impacto possível ao meio ambiente.

Os principais resíduos perigosos dessa indústria são provenientes do processo de perfuração, tais como fluidos de perfuração base óleo e cascalhos. O lançamento desses resíduos no mar pode gerar diversos efeitos biológicos que variam com a forma em que estão disponíveis, a persistência no ambiente, o estágio de vida e o metabolismo do organismo contaminado.

A toxicologia aquática estuda os efeitos adversos de substâncias químicas em organismos que habitam oceanos, mares, rios e lagos. Tais efeitos incluem: letalidade a curto e longo prazo e alterações comportamentais, reprodutivas, de crescimento e de alimentação. A ecotoxicologia é uma área especializada da toxicologia ambiental. Ela estuda de forma qualitativa as consequências dos agentes químicos e

físicos sobre a dinâmica das populações e comunidades, considerando suas inter-relações no ecossistema além da atuação nos organismos.

A ecotoxicologia é importante na determinação dos níveis de poluentes no ambiente, na estimativa do grau de risco dos contaminantes para os organismos vivos, na determinação dos padrões de lançamentos dos poluentes permitidos, no diagnóstico dos efeitos dos contaminantes no ambiente, nas medidas de remediação que são tomadas no controle da emissão de efluentes e na avaliação dos riscos ecológicos.

O estudo do impacto dos poluentes no ecossistema é extremamente complexo e, por vezes, inviável devido a fatores como: custos, disponibilidade de tempo, extensão das áreas afetadas e diversidade das espécies envolvidas. Entretanto, testes ecotoxicológicos para monitorar a qualidade da água têm sido usados para complementar as análises químicas que diagnosticam os danos ambientais ocasionados por contaminantes.

Os fluidos de perfuração são responsáveis pela

maior parte das descargas acidentais na fase de E&P. A primeira geração dos fluidos de perfuração de base óleo, que utiliza óleo diesel, apresenta uma toxicidade significativa devido a presença de aromáticos e poliaromáticos solúveis em água.

Fluidos mais recentes de base mineral de baixa toxicidade possuem consideravelmente menos hidrocarbonetos aromáticos.

Por isso, o IBAMA está estudando a implementação obrigatória do monitoramento físico-químico e ecotoxicológico dos fluidos e cascalhos descartados no mar após a perfuração dos poços nas atividades petrolíferas.

Em resposta a estas iniciativas, desde 2014 está sendo proposta uma nota técnica contendo diretrizes para restringir o uso e o descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos de completção e pastas de cimento remanescentes da E&P de petróleo.

Os testes analíticos cuja obrigatoriedade de uso está sendo levantada incluem: teor de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), iridicência estática (teor de óleo

livre no fluido), RPE (indica se o cascalho está contaminado com óleo de formação), biodegradabilidade, bioacumulação (coeficiente de partição entre o octanol e a água), toxicidade aguda (CL50 96h), ecotoxicidade aguda e no sedimento.

Esses testes já são normatizados e aplicados em outros países. Por isso, é uma questão de tempo até que o monitoramento dos fluidos de perfuração e cascalhos sejam exigidos pelo IBAMA e que as empresas de E&P tenham que se adequar a este cenário.

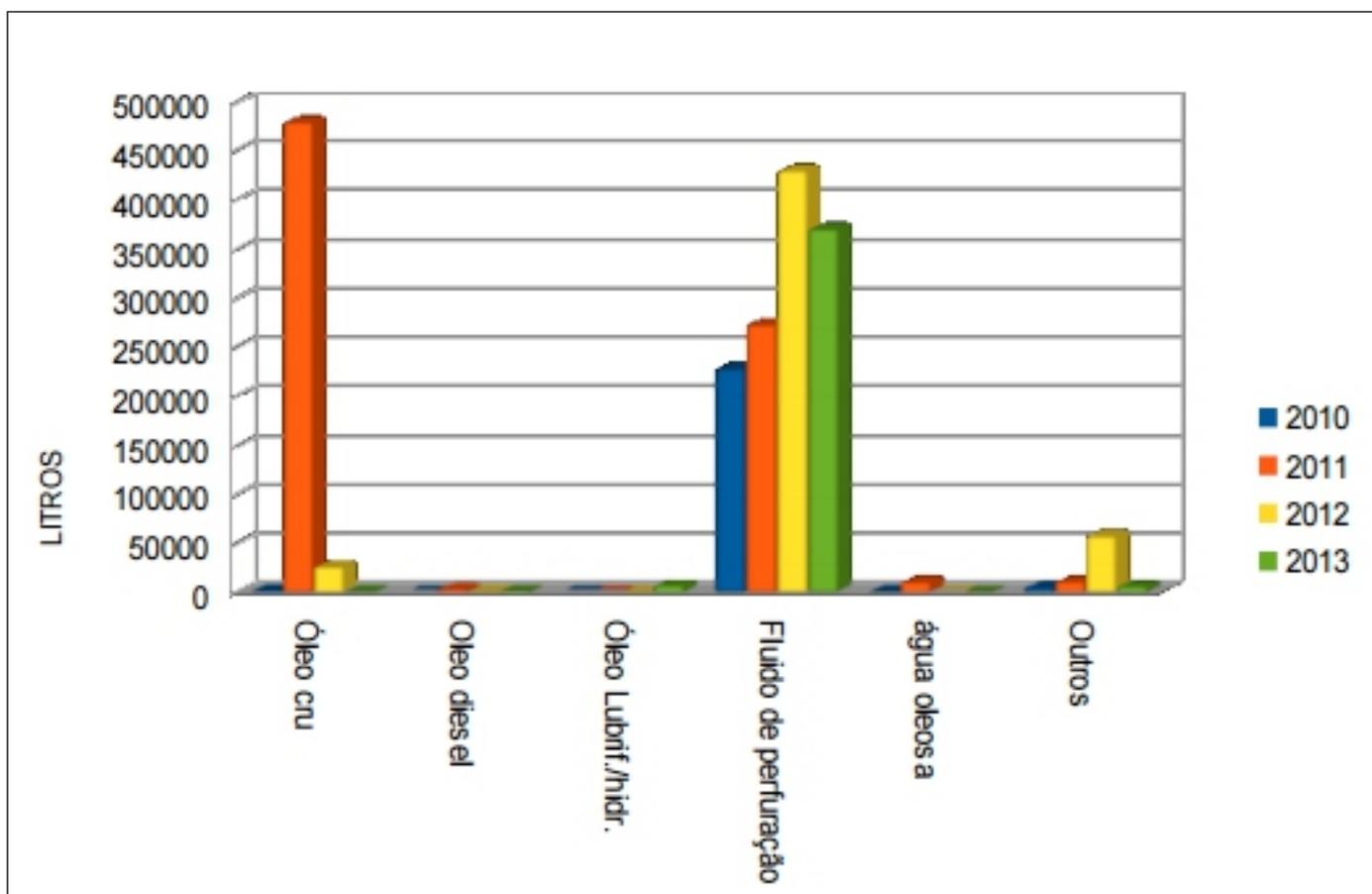
**Agradecimento**

Aos colaboradores desta edição:

Cristiano Pamphili, Leonardo Marinho e Rodolfo Balthazar Vadina da Petrobras;

Amanda Marques, Lucas Dias, Luiz Eduardo Rubião, Rebecca Ratto e Tatiana Helich Lopes da Radix;

Ao Professor Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar pela concessão da entrevista.



Descargas acidentais no mar

**Bibliografia**

- > Anjos, A. P. A. Novo modelo de gestão do uso e descarte de fluido de perfuração e cascalho no licenciamento ambiental das atividades marítimas de perfuração de poços de petróleo e gás. Apresentação 2º Congresso Brasileiro de Avaliação de Impacto, Ouro Preto, 2014.
- > Bain & Company; Gas Energy; BNDES (2014). Potencial de diversificação da indústria química brasileira: relatório 3: Químicos para E&P. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep\\_fep/chamada\\_publica\\_FEPprospec0311\\_Quimicos\\_para\\_EP.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_para_EP.pdf)> Acessado em: 17/11/2016.
- > Boletim da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>> Acessado em: 01/12/2016.
- > Campos, L. F. Solução para o volume residual gerado durante a lavagem de unidades de preparo de pasta de cimento para operação de cimentação de poços de óleo e gás. Dissertação de mestrado, Instituto Federal Fluminense, Macaé, 2015.
- > Carvalho, A. L. Processamento de lamas de perfuração (lamas a base de água e lamas a base de óleo). Iniciação Científica, Universidade Federal de Itajubá, 2005.
- > Costa, F.H; Pinto, K.L; Ribeiro, L.C.; Souza, M.L. O uso da nanotecnologia na indústria do petróleo. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolistaDeValor/article/viewFile/6739/4441>>. Acessado em: 31/10/2016.
- > Ecycle, 2013. Novas nanopartículas absorvem petróleo das profundezas do oceano. Disponível em <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/37-tecnologia-a-favor/1934-novas-nanopartículas-absorvem-petroleo-das-profundezas-do-oceano.html>> Acessado em: 25/10/2016.
- > ITOPIF (2015). Oil Tanker Spill Statistics 2015. Disponível em: <<http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>>. Acessado em 10-14
- 31/11/2016.
- > Kalliola, S., Repo. E., Sillanpaa, M., Arora, J.S., He. J., John, V. T. The stability of green nanoparticles in increased pH and salinity for applications in oil spill-treatment. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. vol. 493, p. 99-107, 2016.
- > Kelland, M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, 2ª Ed. , CRC, Boca Raton, EUA, 2014.
- > Lima, A.J.R, Cunha, G.G, et al. Simulador de Contenção de Vazamento de Petróleo em Mar Aberto. *Journal Virtual Reality*, v.3, n. 1, 2010.
- > Lima, C.A.F. Exploração de petróleo no mar: plano logístico para atendimento ao combate de derramamento de óleo no mar de um campo offshore de produção da petrobras no estado do espírito santo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- > Morais, J.M., Petróleo em Águas Profundas, IPEA/PETROBRAS, Brasília, DF, 2013.
- > One Petro, 2016. Disponível em <<https://www.onepetro.org/>>. Acessado em 20/11/16.
- > Patil, S.S; Shedbalkar, U.U; Truskewycz, A; Chopade, B.A; Ball, A.S. Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions. *Journal of Environmental Technology & Innovation*. vol. 5, p. 10-21, 2016.
- > Petrobras (2009). Um desafio atrás do outro. Disponível em : <<http://www.hotspotspetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/Edicao56/pt/internas/pre-sal/>>. Acessado em 25/11/2016.
- > Schaffel, S. B. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- > Vieira, F. C. S. Toxicidade de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea: Mysidacea). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

# QUÍMICA VERDE em Cápsulas

O etanol é um dos principais combustíveis, matérias primas e solventes verdes. A sua fabricação a partir da cana de açúcar proporciona ao Brasil significativas vantagens comparativas. Entretanto ainda há um esforço muito grande no sentido de diminuir seus custos partindo de outros subprodutos da agroindústria. A busca de matérias primas alternativas para o etanol acaba de ganhar um importante aliado nas bactérias que se alimentam de monóxido de carbono, um resíduo tóxico de diversas indústrias. Foi

descoberto recentemente que certos tipos de bactéria respondem termodinamicamente em lugar de geneticamente ao controle de reações enzimáticas favoráveis.



O metano é um dos principais vilões do efeito estufa. Entretanto, gerado a partir da biomassa em condições apropriadas, pode substituir com vantagens o seu concorrente fóssil. Estudos recentes de

viabilidade econômica apontam as vantagens do aproveitamento caules da bananeira como fonte de metano para a geração de biogás, desde que certos componentes sejam separados e prensados para reduzir o seu conteúdo de água antes de seu transporte e armazenamento. Bananas são largamente encontradas em regiões mais quentes e úmidas, constituindo uma importante fonte de alimento e renda para populações economicamente menos favorecidas que já fazem bom uso de seus frutos e folhas.

## QUÍMICA VERDE Eventos

### 2016 Global Innovation Imperative Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos

A Escola Brasileira de Química Verde tem como objetivo informar a sociedade sobre questões relacionadas à sustentabilidade em processos químicos. Para tanto promove o ensino de Química Verde em todos os níveis. Recentemente, na condução destes trabalhos junto aos professores do ensino médio, foi identificada uma tendência extremamente perigosa – várias escolas estão fechando seus laboratórios e abandonando trabalhos práticos por causa dos custos crescentes e limitações no acesso a instalações apropriadas. Este é um problema muito sério, pois o trabalho experimental representa um componente essencial do ensino de química.

Assim, com o apoio do Brazil International Chapter da American Chemical Society, foi realizado o **2016 Global Innovation Imperative (Gii) Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos** que reuniu especialistas em práticas de Química Verde tanto ao nível nacional quanto internacional em Belém, Pará, nos dias 4 a 6 de novembro. O evento tratou da discussão e disseminação de experimentos simples, seguros e de baixo custo capazes de engajar alunos de todos os níveis. Os trabalhos apontaram abordagens para o ensino de química em diferentes níveis e situações, um elenco de práticas que podem ser aplicadas em regiões remotas, com acesso reduzido a materiais e instalações, e o estabelecimento de sites e redes para apoiar tais atividades. Uma descrição detalhada destes trabalhos e as propostas para a sua continuidade serão tratadas na próxima edição do Caderno.

### Expediente

O Caderno de Química Verde é uma publicação da Escola Brasileira de Química Verde. Tem por objetivo divulgar fatos, entrevistas, notícias ligadas ao setor.

**Editor Responsável:**  
Peter Rudolf Seidl.

#### Conselho de Redação:

Adriana Karla Goulart, Evanildo da Silveira, Julio Carlos Afonso, Roberio Fernandes Alves de Oliveira.

#### Consultor Senior:

Celso Augusto Caldas Fernandes.

#### Diagramação e arte:

Adriana dos Santos Lopes.

#### Contato:

quimicaverde@eq.ufrj.br

É permitida a reprodução de matérias desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.

# Aonde a tecnologia pode levar você?



Focada em inteligência operacional, melhoria de processos, planejamento e gestão de produção, a Radix desenvolve projetos inovadores voltados para diferentes necessidades da indústria de O&G (exploração, produção, entre outros), com soluções que vão do planejamento ao descomissionamento da planta.

Conheça o que podemos oferecer em Engenharia, Eficiência Operacional, Gestão de Ativos e Integração da Cadeia de Suprimentos, Segurança Operacional. E ainda na sua estratégia digital: IoT, Digital Assets, Cloud Computing and Big Data Analytics, Machine Learning, Cyber Security e muito mais.